



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Sensorelement (10) zur Bestimmung einer Gaskomponente, insbesondere zur Bestimmung der Sauerstoffkonzentration in Abgasen von Verbrennungsmotoren, vorgeschlagen, in das ein Messgasraum (41) eingebracht ist, in dem mindestens eine Elektrode (31, 32) vorgesehen ist und der über Gaszutrittsöffnung (43) mit dem ausserhalb des Sensorelements (10) befindlichen Gas in Verbindung steht. Zwischen der Gaszutrittsöffnung (43) und der Elektrode (31, 32) ist eine Diffusionsbarriere (44) vorgesehen. Im Messgasraum (41) ist zumindest bereichsweise mindestens ein Abstandselement (50, 51) angeordnet, das einen höheren Porenanteil aufweist als die Diffusionsbarriere (44) oder das einen Zutritt des Messgases zumindest zu den durch das Abstandselement (50, 51) nicht überdeckten Bereichen der Elektrode (31, 32) erlaubt.

5

10 Sensorelement

Stand der Technik

Die Erfindung betrifft ein Sensorelement zur Bestimmung
15 einer Gaskomponente, insbesondere zur Bestimmung der
Sauerstoffkonzentration in Abgasen von Verbrennungsmotoren,
nach dem Oberbegriff der unabhängigen Ansprüche.

Ein derartiges Sensorelement ist beispielsweise in der DE
20 198 38 456 A1 beschrieben. Das Sensorelement, das dem
Fachmann unter der Bezeichnung Breitband-Lambda-Sonde
bekannt ist, weist einen in das Sensorelement eingebrachten
Meßgasraum auf, der über eine Gaszutrittsöffnung mit dem
außerhalb des Sensorelements befindlichen Abgas in
25 Verbindung steht und in dem einander gegenüberliegend eine
erste und eine zweite Elektrode angeordnet sind. Zwischen
den Elektroden und der Gaszutrittsöffnung ist eine
Diffusionsbarriere vorgesehen, die ein poröses Material
aufweist. Der Bereich zwischen den beiden Elektroden ist als
30 Hohlraum ausgebildet.

Bei derartigen Sensorelementen ist nachteilig, daß der
Hohlraum zwischen den beiden gegenüberliegenden Elektroden
im Fertigungsprozeß zusammengedrückt werden kann, so daß der
35 Zutritt des Gases zu den Elektroden verschlechtert oder ganz
unterbunden wird. Außerdem können die erste und die zweite

Elektrode sich berühren, so daß ein Kurzschluß hervorgerufen und so die Sensorfunktion beeinträchtigt wird.

5 Aus der DE 43 42 005 A1 ist weiterhin ein Sensorelement bekannt, das einen in das Sensorelement eingebrachten Meßgasraum aufweist, der über eine Gaszutrittsöffnung mit dem außerhalb des Sensorelements befindlichen Abgas in Verbindung steht und in dem eine Elektrode angeordnet ist. Der Meßgasraum ist vollständig, also auch im Bereich der 10 Elektrode, mit einer Diffusionsbarriere gefüllt, die aus einem porösen Material mit einer einheitlichen Porosität besteht.

Da bei einem derartigen Sensorelement der Meßgasraum im Bereich der Elektrode ausgefüllt ist, wird ein 15 Zusammendrücken des Meßgasraums im Fertigungsprozeß vermieden. Bei diesen Sensorelementen ist aber nachteilig, daß durch die im Bereich der Elektroden angeordnete Diffusionsbarriere der Gasaustausch zwischen den der Gaszutrittsöffnung zugewandten Bereichen und den der 20 Gaszutrittsöffnung abgewandten Bereichen der Elektrode behindert wird, so daß die Elektrode ungleichmäßig belastet wird.

25 Vorteile der Erfindung

Das erfindungsgemäße Sensorelement gemäß den unabhängigen Ansprüchen hat den Vorteil, daß ein Eindringen des 30 Meßgasraums im Fertigungsprozeß durch mindestens ein Abstandselement im Meßgasraum vermieden wird und gleichzeitig ein ausreichender Gasaustausch zwischen verschiedenen Bereichen einer im Meßgasraum angeordneten Elektrode gewährleistet ist.

35 Hierzu wird der Meßgasraum zumindest bereichsweise mit einem porösen Material gefüllt, das einen höheren Porenanteil

- aufweist als eine zwischen einer Gaszutrittsöffnung und dem Meßgasraum angeordnete Diffusionsbarriere. In einer alternativen Lösung kann bereichsweise in dem Meßgasraum mindestens ein Abstandselement angeordnet sein, das beispielsweise eine geschlossene oder gar keine Porosität aufweist und das einen Zutritt zu den von dem Abstandselement nicht überdeckten Bereichen der Elektrode erlaubt. Als weitere Alternative wird ein Abstandselement vorgeschlagen, das so ausgeführt ist, daß die Größe des Diffusionsstroms des Meßgases beziehungsweise einer Komponente des Meßgases von der Gaszutrittsöffnung zur Elektrode im wesentlichen durch die Diffusionsbarriere begrenzt wird.
- Durch die in den abhängigen Ansprüchen genannten Maßnahmen sind vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen des in den unabhängigen Ansprüchen angegebenen Sensorelements möglich.
- Wird die Porosität des Abstandselements so gewählt, daß der Porenanteil des Abstandselement um mindestens 30 Prozent höher liegt als der Porenanteil der Diffusionsbarriere (Porenanteile jeweils in Volumenprozent), und/oder daß der Porenanteil des Abstandselements bei 60 bis 80 Volumenprozent liegt, so ist ein ausreichender Gasaustausch im Meßgasraum besonders zuverlässig gewährleistet. Ein Kurzschluß zwischen zwei im Meßgasraum angeordneten Elektroden kann besonders wirkungsvoll verhindert werden, wenn zumindest näherungsweise der gesamte zwischen den beiden Elektroden liegende Bereich durch das Abstandselement ausgefüllt ist.
- In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform sind im Meßgasraum mehrere stützfeilerartige Abstandselemente vorgesehen, die beispielsweise gleichmäßig verteilt auf der der Diffusionsbarriere abgewandten Seite des Meßgasraums

angeordnet sind. Vorzugsweise überdecken die Abstandselemente insgesamt höchstens 50 Prozent der Fläche der im Meßgasraum angeordneten Elektrode. Bei einer derartigen Anordnung der Abstandselemente ist sicher
5 gewährleistet, daß der Gasaustausch im Meßgasraum durch die Abstandselemente nicht behindert wird.

Besonders vorteilhaft ist weiterhin, wenn das Abstandselement ein katalytisch aktives Material,
10 beispielsweise Platin, enthält, wodurch eine thermodynamische Gleichgewichtseinstellung der Gasbestandteile untereinander gewährleistet ist.

Sind im Meßgasraum zwei Elektroden vorgesehen, die beide mit dem Abstandselement in Verbindung stehen, so wird in einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung zur Vermeidung einer unerwünschten elektrischen Verbindung zwischen den beiden Elektroden für das Abstandselement ein bezüglich Elektronenleitung isolierendes Material gewählt.
15 Enthält das Abstandselement ein elektronenleitendes Material, wie zum Beispiel katalytisch aktives Platin, so ist zur Vermeidung eines Kurzschlusses das elektronenleitende Material von mindestens einer der Elektroden durch ein elektrisch isolierendes Material zu
20 isolieren.
25

In einem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung des Abstandselements wird das Abstandselement im ungesinterten Zustand durch eine Paste gebildet. Die Paste wird
30 beispielsweise in Siebdrucktechnik auf eine Grünfolie, also eine Festelektrolytschicht im ungesinterten Zustand, aufgebracht und, gegebenenfalls nach einem Laminierprozeß, gesintert. Die Paste enthält ein keramisches Pulver und einen Porenbildner, wobei der mittlere Radius der Teilchen
35 des keramischen Pulvers und des Porenbildners sich um nicht mehr als 20 Prozent unterscheiden und der Volumenanteil des

keramischen Pulvers und des Porenbildners in der Paste ungefähr gleich sind. Hierdurch wird eine optimale Raumerfüllung und eine gegenseitige Stützung der Teilchen des keramischen Pulvers erreicht, wodurch ein
5 Abstandselement mit einer hohen Porosität hergestellt werden kann. Für den Porenbildner haben sich Glaskohle, Theobromin, Flammruß und/oder andere Kohlenstoffverbindungen mit einem mittleren Durchmesser der Teilchen im Bereich von 2 bis 30 µm als geeignet erwiesen.

10

Zeichnung

Ausführungsbeispiele der Erfindung sind in der Zeichnung dargestellt und in der nachfolgenden Beschreibung erläutert.
15 Es zeigen Figur 1 als erstes Ausführungsbeispiel ein erfindungsgemäßes Sensorelement in einer Schnittdarstellung, Figur 2 einen der Schnittlinie II - II in der Figur 1 entsprechenden Schnitt des ersten Ausführungsbeispiels, Figur 3 als zweites Ausführungsbeispiel das erfindungsgemäße
20 Sensorelement in einer Schnittdarstellung und Figur 4 einen der Schnittlinie IV - IV in der Figur 3 entsprechenden Schnitt des zweiten Ausführungsbeispiels.

Beschreibung der Ausführungsbeispiele

25

Figur 1 und Figur 2 zeigen als erstes Ausführungsbeispiel der Erfindung ein Sensorelement 10, das dem Nachweis einer Gaskomponente, beispielsweise Sauerstoff im Abgas eines Verbrennungsmotors, dient. Das Sensorelement 10 ist als
30 Schichtsystem mit einer ersten, zweiten, dritten, vierten und fünften Festelektrolytschicht 21, 22, 23, 24, 25 aufgebaut. In die erste und zweite Festelektrolytschicht 21, 22 ist eine Gaszutrittsöffnung 43 eingebracht. In der zweiten Festelektrolytschicht ist ein Meßgasraum 41 sowie
35 zwischen dem Meßgasraum 41 und der Gaszutrittsöffnung 43 eine Diffusionsbarriere 44 vorgesehen. Das Abgas kann durch

die Gaszutrittsöffnung 43 und die Diffusionsbarriere 44 in den Meßgasraum 41 gelangen. Der Meßgasraum 41 ist durch die dritte Festelektrolytschicht 23 von einem Referenzgasraum 42 getrennt, der in die vierte Festelektrolytschicht 24
5 eingebracht ist, ein Referenzgas enthält und beispielsweise mit einer außerhalb des Sensorelements 10 gelegenen Referenzatmosphäre in Verbindung steht. Zwischen der vierten und der fünften Festelektrolytschicht 24, 25 ist ein Heizer 45 vorgesehen, der von den umgebenden
10 Festelektrolytschichten 24, 25 durch eine Heizerisolation 46 elektrisch isoliert ist.

Im Meßgasraum 41 ist auf der ersten Festelektrolytschicht 21 eine erste Elektrode 31 aufgebracht, die mit einer dritten,
15 auf eine Außenfläche des Sensorelements 10 aufgebrachten Elektrode 33 sowie dem zwischen erster und dritter Elektrode 31, 33 liegenden Bereich der ersten Festelektrolytschicht 21 eine Pumpzelle bildet. Die dritte Elektrode 33 ist mit einer porösen Schutzschicht 35 überzogen. Auf der der ersten
20 Elektrode 31 gegenüberliegenden Seite ist im Meßgasraum 41 eine zweite Elektrode 32 auf der dritten Festelektrolytschicht 23 aufgebracht, die mit einer im Referenzgasraum 42 angeordneten vierten Elektrode 34 sowie dem zwischen zweiter und vierter Elektrode 32, 34 liegenden
25 Bereich der dritten Festelektrolytschicht 23 eine Nerstzelle bildet.

Um zu vermeiden, daß der Meßgasraum 41 bei der Fertigung des Sensorelements 10 zusammengedrückt wird und dadurch die
30 erste und die zweite Elektrode 31, 32 kurzgeschlossen werden oder sich die dem Meßgas zugängliche Fläche der ersten und/oder zweiten Elektrode 31, 32 verringert, wird der Meßgasraum 41 mit einem porösen Material ausgefüllt, das als Abstandselement 50 dient. Das Abstandselement 50 weist einen
35 Porenanteil von 60 bis 85 Volumenprozent, vorzugsweise 70 Volumenprozent auf. Der Porenanteil der Diffusionsbarriere

44 ist dagegen niedriger als der Porenanteil des Abstandselements 50 und liegt bei 20 bis 80 Volumenprozent, vorzugsweise 50 Volumenprozent.

- 5 Das Sensorelement 10 wird in an sich bekannter Weise gefertigt, indem auf die verschiedenen Grünfolien, also die Festelektrolytschichten im ungesinterten Zustand, beispielsweise durch Siebdruck die verschiedenen Funktionsschichten, wie beispielsweise Elektroden 31, 32, 10 33, 34, Schutzschicht 35, Diffusionsbarriere 44 und Abstandselement 50, in Form von Pasten aufgebracht werden. Danach werden die bedruckten Grünfolien zusammenlaminiert und gesintert. Die Pasten können sogenannte Porenbildner, wie beispielsweise Glaskohle, Theobromin, Flammsruß und/oder 15 andere Kohlenstoffverbindungen, enthalten. Die Porenbildner verbrennen beim Sintern und lassen einen Hohlraum zurück.

- Für das Abstandselement 50 wird eine Paste verwendet, die ein keramisches Pulver und einen pulverförmigen Porenbildner 20 mit ungefähr gleichen Volumenanteilen enthält. Der mittlere Durchmesser der Teilchen des keramischen Pulvers und des Porenbildners in der Paste sind ebenfalls ungefähr gleich und liegen im Bereich von 2 bis 30 µm, vorzugsweise bei 10 µm.

- 25 In Figur 3 und Figur 4 ist ein zweites Ausführungsbeispiel der Erfindung dargestellt, das sich vom ersten Ausführungsbeispiel dadurch unterscheidet, daß im Meßgasraum 41 acht stützpfeilerartige Abstandselemente 51 vorgesehen 30 sind, die nur einen Teilbereich des Meßgasraums 41 ausfüllen und die nicht notwendig porös ausgeführt sind. Die Abstandselemente 51 sind auf der der Diffusionsbarriere 44 abgewandten Seite des Meßgasraums 41 in gleichmäßigen Abständen angeordnet und weisen einen rechteckigen 35 Querschnitt auf. Die Abstandselemente 51 überdecken nur ungefähr 20 Prozent der Fläche der ersten und zweiten

Elektrode 31, 32, so daß ein ausreichender Zutritt des Meßgases zu der ersten und zweiten Elektrode 31, 32 gewährleistet ist.

5 Das Abstandselement 50, 51 des ersten und zweiten Ausführungsbeispiels besteht vorzugsweise aus einem nicht elektronenleitenden Material wie beispielsweise Al_2O_3 oder ZrO_2 . Für spezielle Anwendungen kann es erforderlich sein, daß das Abstandselement 50, 51 auch nicht ionenleitend ist
10 (Al_2O_3).

In einer alternativen Ausführungsform des ersten und zweiten Ausführungsbeispiels weist das Abstandselement 50, 51 eine katalytisch aktive Substanz, vorzugsweise Platin auf.
15 Hierbei ist zu vermeiden, daß durch die katalytisch aktive Substanz die erste und die zweite Elektrode 31, 32 elektrisch verbunden werden. Hierzu kann beispielsweise eine Isolationsschicht zwischen dem Abstandselement 50, 51 und der ersten und zweiten Elektrode 31, 32 vorgesehen sein,
20 oder das katalytisch aktive Material ist im Abstandselement beabstandet von der ersten und/oder zweiten Elektrode 31, 32 angeordnet.

25

5

10 Ansprüche

1. Sensorelement zur Bestimmung einer Gaskomponente,
insbesondere zur Bestimmung der Sauerstoffkonzentration
15 in Abgasen von Verbrennungsmotoren, mit einem in das
Sensorelement (10) eingebrachten Meßgasraum (41), in dem
mindestens eine Elektrode (31, 32) vorgesehen ist und der
über eine Gaszutrittsöffnung (43) mit dem außerhalb des
Sensorelements (10) befindlichen Gas in Verbindung steht,
20 wobei zwischen der Gaszutrittsöffnung (43) und der
Elektrode (31, 32) eine Diffusionsbarriere (44)
vorgesehen ist, dadurch gekennzeichnet, daß im Meßgasraum
(41) zumindest bereichsweise mindestens ein
Abstandselement (50) vorgesehen ist, das einen höheren
25 Porenanteil aufweist als die Diffusionsbarriere (44).
2. Sensorelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß das Abstandselement (50) zumindest näherungsweise den
gesamten Bereich zwischen einer ersten und einer zweiten
30 Elektrode (31, 32) ausfüllt.
3. Sensorelement nach Anspruch 1 oder 2, dadurch
gekennzeichnet, daß das Abstandselement (50) einen
Porenanteil in Volumenprozent aufweist, der mindestens 30
35 Prozent höher liegt als der Porenanteil in Volumenprozent

der Diffusionsbarriere (44).

4. Sensorelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das
5 Abstandselement (50) einen Porenanteil von 60 bis 85, vorzugsweise 70 Volumenprozent aufweist.
5. Sensorelement zur Bestimmung einer Gaskomponente, insbesondere zur Bestimmung der Sauerstoffkonzentration
10 in Abgasen von Verbrennungsmotoren, mit einem in das Sensorelement (10) eingebrachten Meßgasraum (41), in dem mindestens eine Elektrode (31, 32) vorgesehen ist und der über eine Gaszutrittsöffnung (43) mit dem außerhalb des
Sensorelements (10) befindlichen Gas in Verbindung steht,
15 wobei zwischen der Gaszutrittsöffnung (43) und der Elektrode (31, 32) eine Diffusionsbarriere (44) vorgesehen ist, dadurch gekennzeichnet, daß im Meßgasraum (41) bereichsweise mindestens ein Abstandselement (51) vorgesehen ist, das einen Zutritt des Meßgases zumindest
20 zu den durch das Abstandselement (51) nicht überdeckten Bereichen der Elektrode (31, 32) erlaubt.
6. Sensorelement nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Abstandselement oder die Abstandselemente (51)
25 höchstens 50 Prozent, vorzugsweise 0 bis 30 Prozent der Fläche der Elektrode (31, 32) überdeckt/überdecken.
7. Sensorelement nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Abstandselement (51) eine
30 geschlossene Porosität oder keine Porosität aufweist.
8. Sensorelement nach mindestens einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Abstandselement (51)
einen rechteckigen, dreieckigen oder kreissegmentartigen
35 Querschnitt aufweist.

9. Sensorelement nach mindestens einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Abstandselement oder die Abstandselemente (51) stützpfeilerartig im Meßgasraum (41) angeordnet ist/sind, daß die Abstandselemente (51) vorzugsweise auf der der Diffusionsbarriere (44) abgewandten Seite des Meßgasraums (41) angeordnet sind, daß die Abstandselemente (51) gleichmäßig im Meßgasraum (41) angeordnet sind und/oder daß 4 bis 12, vorzugsweise 8 stützpfeilerartige Abstandselemente (51) vorgesehen sind.
10. Sensorelement zur Bestimmung einer Gaskomponente, insbesondere zur Bestimmung der Sauerstoffkonzentration in Abgasen von Verbrennungsmotoren, mit einem in das Sensorelement (10) eingebrachten Meßgasraum (41), in dem mindestens eine Elektrode (31, 32) vorgesehen ist und der über eine Gaszutrittsöffnung (43) mit dem außerhalb des Sensorelements (10) befindlichen Gas in Verbindung steht, wobei zwischen der Gaszutrittsöffnung (43) und der Elektrode (31, 32) beabstandet von der Elektrode (31, 32) eine Diffusionsbarriere (44) vorgesehen ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Größe des Diffusionsstroms des Meßgases beziehungsweise einer Komponente des Meßgases von der Gaszutrittsöffnung (43) zur Elektrode (31, 32) im wesentlichen durch die Diffusionsbarriere (44) begrenzt wird.
11. Sensorelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß im Meßgasraum (41) eine zweite Elektrode (32) vorgesehen ist, die auf einer ersten Elektrode (31) gegenüberliegenden Seiten des Meßgasraumes (41) angeordnet ist.
12. Sensorelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Abstandselement (50, 51) ein bezüglich Elektronenleitung

isolierendes Material aufweist.

13. Sensorelement nach mindestens einem der vorhergehenden
Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das
5 Abstandselement (50, 51) Al_2O_3 und/oder ZrO_2 aufweist.

14. Sensorelement nach mindestens einem der vorhergehenden
Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das
Abstandselement (50, 51) ein katalytisch aktives Material
10 enthält.

15. Sensorelement nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet,
daß das katalytisch aktive Material elektronenleitend ist
und beispielsweise Platin aufweist, und daß das
katalytisch aktive Material im oder am Abstandselement
(50, 51) beabstandet von der ersten und/oder der zweiten
Elektrode (31, 32) angeordnet ist.

16. Verfahren zur Fertigung eines Sensorelements nach
20 Anspruch 1, 5 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß das
Abstandselement (50, 51) durch eine Paste gebildet wird,
die vor einem Sinterprozeß einen Porenbildner und ein
keramisches Material enthält, wobei der mittlere Radius
der Teilchen des keramischen Pulvers und des
25 Porenbildners sich um nicht mehr als 20 Prozent
unterscheiden.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß
der Volumenanteil des keramischen Materials in der Paste
30 im ungesinterten Zustand 20 bis 40 Volumenprozent,
vorzugsweise 30 Volumenprozent, beträgt.

18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17, dadurch
gekennzeichnet, daß der Porenbildner Glaskohle,
35 Theobromin, Flammruß und/oder andere

Kohlenstoffverbindungen enthält.

- 5 19. Verfahren nach Anspruch 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Volumenanteil des keramischen Materials und der Volumenanteil des Porenbildners in der Paste im ungesinterten Zustand sich um nicht mehr als 20 Prozent unterscheiden.
- 10 20. Verfahren nach Anspruch 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Durchmesser der Teilchen des keramischen Pulvers und/oder des Porenbildners im Bereich von 2 bis 30 μm , vorzugsweise bei 10 μm , liegt.

1/2

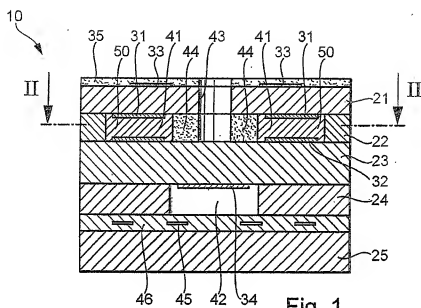


Fig. 1

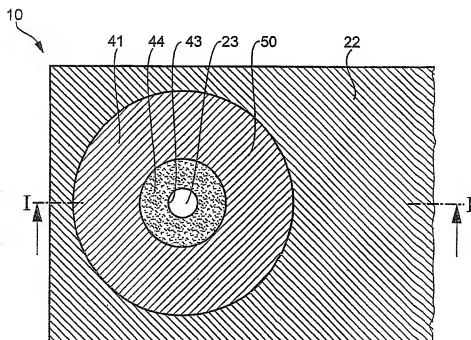


Fig. 2

2/2

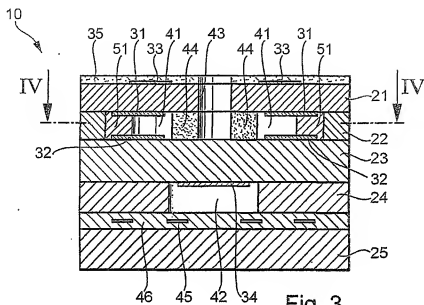


Fig. 3

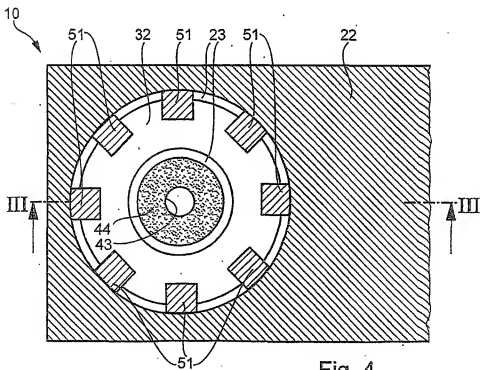


Fig. 4